

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

59/68 ©Derwent  
AN - 2000-445155 [39]  
XA - C2000-135802  
TI - **Gelatinizer for processing sewage scum disposed from home, prepared by addition reaction of polyisocyanate with alkylene oxide polymer, at specified equivalence ratio is added to the wastewater scum for gelling**  
DC - A25 A97 D15  
PA - (DAII ) DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD  
(TOKT-) TOKYO TO GESUIDO SERVICE KK  
NP - 1  
NC - 1  
PN - JP2000153264 A 20000606 DW2000-39 C02F-001/00 9p \*  
AP: 1998JP-0331462 19981120  
PR - 1998JP-0331462 19981120  
AB - JP2000153264 A  
NOVELTY - Gelatinizer containing water soluble or water dispersible urethane prepolymer is prepared by carrying out addition reaction between poly isocyanate and alkylene oxide polymer at an **NCO-/OH-equivalence ratio of 3.5-8**. The gelatinizer is added to the wastewater containing scum for the gelling.  
DETAILED DESCRIPTION - **The alkylene oxide polymer used in the preparation of gelatinizer possess 40-70 weight% (wt%) of ethylene oxide unit and 6000-9000 average molecular weight (calculated from hydroxyl value)**. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the scum processing method which involves addition of 0.5-50 weight parts (wt.pts) of gelatinizer to 100 wt.pts of wastewater containing scum.  
USE - The sewage scum released from home and other working areas is processed and used as fuel.  
ADVANTAGE - If the scum obtained from sewage is not processed, it would be very difficult to dispose. This method reduces the volume of scum by drying and pulverizing the solid substance. The processed scum can be incinerated by usual incineration equipment and disposed. Labor and cost for processing scum is sharply reduced, thus eliminating environmental problem. (Dwg.0/0)  
TF - TECHNOLOGY FOCUS  
ENVIRONMENT - Preferred Components: **Diol or triol are used as alkylene oxide polymer and aromatic diisocyanate is used as polyisocyanate**. Preferred Method: Gelatinizer is added to wastewater containing 50 wt% of scum and the gelatinized scum is subjected to combustion for disposal. Drying is carried out, to obtain product containing 30% or less moisture content.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-153264  
(P2000-153264A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 2 F 1/00		C 0 2 F 1/00	E 4 D 0 5 1
1/40		1/40	D 4 D 0 5 9
11/00		11/00	Z 4 J 0 3 4
C 0 8 G 18/48		C 0 8 G 18/48	Z
C 0 9 K 3/00	1 0 3	C 0 9 K 3/00	1 0 3 L
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平10-331462

(22)出願日 平成10年11月20日(1998.11.20)

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(71)出願人 000220675

東京都下水道サービス株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号 日本ビル内

(72)発明者 松下 伸顕

京都府亀岡市曾我部町穴太口山90-34

(72)発明者 岡山 義昭

京都府京都市北区紫竹高縄町70-9

(74)代理人 100059225

弁理士 薦田 瑋子 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スカム含有廃水のゲル化剤、及び、これを用いたスカムの処理方法

(57)【要約】

【課題】 家庭や工場から出る下水中のスカムを容易に回収処理することのできる処理薬剤及び処理方法を提供する。

【解決手段】下記(i)～(ii)の特徴を有する親水性アルキレンオキシド共重合体に、ポリイソシアネートをNCO-／OH-当量比3.5～8で付加反応させて得られる水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーからなるゲル化剤を用いる。このゲル化剤により、スカムを含有する廃水を固形化する。

(i) アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であり、(ii) 水酸基価から求められる平均分子量が6000～9000である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スカムを含有した廃水に添加混合されて、この廃水をゲル化するゲル化剤であって、下記(i)～(ii)の特徴を有するアルキレンオキシド重合体に、ポリイソシアネートを $\text{NCO}-/\text{OH}-$ 当量比3.5～8で付加反応させて得られる水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーからなるスカム含有廃水のゲル化剤。

(i) アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であり、

(ii) 水酸基価から求められる平均分子量が6000～9000である。

【請求項2】前記アルキレンオキシド重合体がジオールまたはトリオールであり、前記ポリイソシアネートが芳香族ジイソシアネートであることを特徴とする請求項1記載のスカム含有廃水のゲル化剤。

【請求項3】濃度50重量%以下のスカムを含有した廃水に添加混合されることを特徴とする請求項1記載のスカム含有廃水のゲル化剤。

【請求項4】下記(i)～(ii)の特徴を有するアルキレンオキシド重合体に、ポリイソシアネートを $\text{NCO}-/\text{OH}-$ 当量比3.5～8で付加反応させて得られるウレタンプレポリマーからなるゲル化剤を、スカムを含有した廃水100重量部に対して0.5～50重量部混合添加することにより前記廃水をゲル化することを特徴とするスカムの処理方法。

(i) アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であり、

(ii) 水酸基価から求められる平均分子量が6000～9000である。

【請求項5】廃水中に50重量%以下の濃度で含有されるスカムを処理することを特徴とする請求項4記載のスカムの処理方法。

【請求項6】前記ゲル化の後に燃焼廃棄することを特徴とする請求項4記載のスカムの処理方法。

【請求項7】含水率30%以下にまで乾燥を行い、得られた固形物を燃料として用いることを特徴とする請求項6記載のスカムの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、下水表面に発生する有機性浮遊物質、いわゆるスカムを固形化処理するための固形化処理剤、及び、これを用いたスカム含有液の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】下水表面に発生する有機性浮遊物質（スカム）は種々の要因によって形成される。

【0003】例えば、排水中の油分は、下水処理場の第

一沈殿槽中に浮遊対流して、油分の多いスカムを形成する。また、流入水中の放線菌が終末処理場で曝気されて増殖すると、反応タンクで発泡してスカムとなり、反応タンクや最終沈殿池で浮上する。

【0004】油分の多いスカムの形成原因を一例として挙げると、次のとおりである。

【0005】食堂や家庭の厨房、或いは工場からの排水には種々の油分が含まれる。食堂や家庭の厨房から排出される下水中には、種々の食用油脂が分散浮遊している。例えば、天ぷらや揚げ物等に用いられるゴマ油等の植物油、食肉やインスタントラーメンに含まれる牛脂やラード分が挙げられる。また、工場からの排水には、エンジンオイル、ギヤオイル、グリース、潤滑油廃油等が含まれる。これらの油分は、下水処理場の導水路や第1沈殿槽といった流速が低下する場所で他の浮遊物質とともに水面近くにまで浮上して浮遊滞留する。さらにそのまま放置すると、表層に蓄積堆積し、厚い層を形成する。

【0006】スカムは水処理剤や活性汚泥による処理が困難であり、通常、手作業で回収され埋め立て廃棄されている。

【0007】ところが、埋め立て廃棄に対する規制及び近隣住民の反発が強くなるにつれて、処分用地の確保が年々困難になっている。また、水面表層に蓄積堆積したスカムの回収は極めて困難である。

【0008】油分を多く含有するスカムの場合、分散剤を加えて排水中に乳化し、燃料油とともに燃焼処理することも考えられる。しかし、大掛かりな専用設備を必要とするだけでなく、固形油脂やその他の固形ゴミによってボイラーへの供給配管が目詰まりするという問題がある。

【0009】また、特開昭53-108070においては、廃油に、同重量以下の水と、同重量程度のポリイソシアネート（実施例ではポリメリックMDI）をアミン触媒とともに加えて攪拌することにより、固形化することが開示されている。しかし、このような廃油の処理方法を、比較的低濃度の油脂が浮遊する廃水に適用した場合、ポリイソシアネートを水中に分散させるためには強力な攪拌混合が必要であり特殊な装置を必要とする。また、多量のポリイソシアネートを使用するので、コスト高となる。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、回収処理作業が非常に困難であった下水中のスカムを処理するための薬剤及び方法において、取扱の容易な固形体に簡易に変換することができ、この固形体の廃棄も容易であり、しかも特別な設備を必要としないものを提供する。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載のスカム

含有廃水のゲル化剤においては、スカムを含有した廃水に添加混合されて、この廃水をゲル化するゲル化剤であって、下記(i)～(ii)の特徴を有するアルキレンオキシド重合体に、ポリイソシアネートを $\text{NCO}/\text{OH}$ -当量比3.5～8で付加反応させて得られる水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーからなることを特徴とする。

【0012】(i)アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であり、(ii)水酸基価から求められる平均分子量が6000～9000である。

【0013】上記構成のゲル化剤により、スカム含有廃水を取扱の容易なゲル体に簡易に変換できる。また、親水性基と非親水性基との比率、すなわち親水性-疎水性のバランスが非常に適切となるため、スカム含有廃水に対する固結性が非常に良好で、かつ、解砕性が良好であり、さらには、適度の部分ゲル化が見られるために高い離水性が得られる。

【0014】請求項2に記載のスカム含有廃水のゲル化剤においては、請求項1記載のスカム含有廃水のゲル化剤において、前記アルキレンオキシド重合体がジオールまたはトリオールであり、前記ポリイソシアネートが芳香族ジイソシアネートであることを特徴とする。

【0015】請求項3に記載のスカム含有廃水のゲル化剤においては、請求項1記載のスカム含有廃水のゲル化剤において、濃度50重量%以下のスカムを含有した廃水に添加混合されることを特徴とする。

【0016】請求項4に記載のスカムの処理方法においては、下記(i)～(ii)の特徴を有するアルキレンオキシド重合体に、ポリイソシアネートを $\text{NCO}/\text{OH}$ -当量比3.5～8で付加反応させて得られるウレタンプレポリマーからなるゲル化剤を、スカムを含有した廃水100重量部に対して0.5～50重量部混合添加することにより前記廃水をゲル化することを特徴とする。

【0017】(i)アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であり、(ii)水酸基価から求められる平均分子量が6000～9000である。

【0018】請求項5に記載のスカムの処理方法においては、請求項4に記載のスカムの処理方法において、廃水中に50重量%以下の濃度で含有されるスカムを処理することを特徴とする。

【0019】請求項6に記載のスカムの処理方法においては、請求項4に記載のスカムの処理方法において、前記ゲル化の後に燃焼廃棄することを特徴とする。

【0020】上記構成により、ゲル化物を容易に廃棄できる。

【0021】請求項7に記載のスカムの処理方法においては、請求項6に記載のスカムの処理方法において、含水率30%以下にまで乾燥を行い、得られた固形物を燃

料として用いることを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明のスカムの処理方法においては、親水性のポリエーテルポリオール(アルキレンオキシド重合体)にポリイソシアネートを付加して得られる、水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーからなるゲル化剤を、スカムを含有する廃水に添加してゲル化する。これにより、スカムが含水ウレタングル中に捕捉される。

【0023】本発明による処理に適したスカム含有廃水としては、スカムの濃度が0.3～50重量%のもの、特に濃度1～40重量%のものである。

【0024】本発明の方法は、下水で発生するスカムに適用できる。油分を多く含有するスカムの場合、ゴマ油や牛脂といった植物性及び動物性の油脂からなるもの、他、エンジンオイル、ギヤオイル、グリース、潤滑油廃油等からなるものであっても容易に処理することができる。また、このような油脂又は油分の他に固形ゴミが多量に混在したものや放線菌に起因するもの等であっても同様に処理することができる。

【0025】本発明におけるアルキレンオキシド重合体を構成するアルキレンオキシドには、親水性のエチレンオキシド、及び、非親水性のプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等が含まれる。

【0026】本発明のアルキレンオキシド重合体は、親水性のエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満、好ましくは50～70重量%である。

【0027】アルキレンオキシド重合体におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%未満である場合には、ゲル化剤の親水性が低下するため、含水率の高い(したがってスカム濃度の低い)スカム含有廃水に対するゲル化性能が低下する。ここで、ゲル化性能には、後述する固結性(ある程度の短時間内にゲル化して固形物となる性能)及び解砕性(取扱の容易な小寸法の塊に解砕するためのゲルの硬さ)が含まれる。

【0028】アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であると、スカム含有廃水に対する固結性が良く、比較的硬くて解砕しやすい。しかも、部分ゲル化する傾向にあるため、後述の離水性(静置時の含水ゲルからの水の滲出の度合い)が大きくなるので好ましい。一般に、40～90重量%の範囲で低い方が部分ゲルを形成し易くなり、離水効果が大きい。

【0029】エチレンオキシドと非親水性アルキレンオキシドとの共重合の形式は、ランダム共重合でもブロック共重合でも良い。しかし、一般にはランダム共重合の方が、得られるウレタンプレポリマー液の粘性、及び、廃水への分散性の点で好ましい。

【0030】本発明におけるアルキレンオキシド重合体は、活性水素基数が1～8個、好ましくは2～8個、よ

り好ましくは2～4個、さらに好ましくは2～3個である。したがって、上記アルキレンオキシドを付加する重付加反応の出発物質(ポリエーテルポリオール生成の開始剤)として、末端にこのような数の活性水素基を有する低分子量化合物(分子量1000以下、特に300以下)を用いる。

【0031】特に好ましい出発物質は、トリオール、またはジオールである。トリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオールといった単純な構造のトリオールの他、ソルビトール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを脂肪酸により部分エステル化して得られるトリオール化合物、又は、トリエタノールアミン等の化合物が挙げられる。ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、及びプロピレングリコールを代表的なものとして挙げる事ができる。2～4個の活性水素基を有する低分子量化合物としては、これらの他に、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシッドといったテトラオールを用いることもできる。また、これらのポリオールに代えて、フェノール系水酸基やアミノ基を活性水素基として含む低分子量の有機化合物を、単独またはポリオールと併用して用いることもできる。例えば、テトラオールに代えて、エチレンジアミンや芳香族ジアミンを用いることもできる。

【0032】活性水素基の数が4を越え、かつ8以下である化合物としては官能基数6のソルビトール及び官能基数8のショ糖が最も一般的である。しかし、活性水素化合物として、これらの他の種々の化合物が同様に好適に用いられる。

【0033】活性水素基の数(官能基数)が1の出発化合物から合成され、したがって官能基数が1であるアルキレンオキシド重合体は、単独で用いることはできない。活性水素基の数が1のモノオールからウレタンプレポリマーを合成したならば、その粘度は低く貯蔵安定性も良好であるが、ウレタンプレポリマー中の架橋密度が低すぎるために、廃水に対する固結性が不良となる。しかし、官能基数が2以上のアルキレンオキシド重合体と混合して用いることができ、特に官能基数が4以上のアルキレンオキシド重合体に添加混合して、ウレタンプレポリマーの粘度の調整や貯蔵安定性の改良を行うことができる。

【0034】親水性アルキレンオキシド重合体の平均分子量は、6000～9000である。平均分子量が6000未満であると、またはより少なくなると、ウレタン化反応のために添加するイソシアネートの比率が大きくなる傾向にある。一方、平均分子量が9000を越えると、またはさらに増大すると、アルキレンオキシド重合体自身が高粘性となるため、精製のための濾過を行うことが、より困難となり、工業生産が困難となる傾向にあ

る。

【0035】ここで、平均分子量は、水酸基価から算出される数平均分子量である。水酸基価の測定は公知の一般的な方法による。

【0036】上記のアルキレンオキシド重合体は、単独または適宜混合して、ウレタンプレポリマーを生成する反応に供することができる。

【0037】本発明のゲル化剤の製造に際して、必要によっては、アセタール化ポリオールを上記アルキレンオキシド重合体に添加しておくことができる(特公昭53-19846参照)。

【0038】本発明のゲル化剤を製造するためのポリイソシアネートとしては、TDI(トリレンジイソシアネート)であって、2, 4-TDIと2, 6-TDIとの比率が100/0、80/20及び65/35であるもの、NDI(ナフレンジイソシアネート)、ピュアMDI(4, 4'-もしくは2, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、モノメリックMDI)、液状ピュアMDI(ピュアMDIのカルボジイミド変成体)、クルードMDI(ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメリックMDI)、XDI(キシレンジイソシアネート)といった芳香族ポリイソシアネートの他、HDI(ヘキサメチレンジイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートといった脂肪族ポリイソシアネート、IPDI(イソホロンジイソシアネート)等の脂環族ポリイソシアネート、及び、これらの混合物が挙げられる。さらに、各ポリイソシアネートの2量体、3量体、さらには水や低分子アルコールとのアダクト体等も使用できる。特に好ましいものは、芳香族ジイソシアネートである。

【0039】上記のアルキレンオキシド重合体またはその混合物に、ポリイソシアネートを付加してポリウレタンプレポリマーを生成する反応において、イソシアネート/水酸基(NCO/OH)当量比は、3.5～8である。NCO/OH当量比が3.5未満の場合には、得られるポリウレタンプレポリマー中の水と反応するイソシアネート基の含量が相対的に低いため、スカム含有廃水に対する添加量を多くする必要があるため、不経済になる傾向がある。一方、NCO/OH当量比が8を越える場合には、付加するイソシアネート化合物の量が多くなるため、親水性が低下し、スカム含有廃水に対する分散性や固結性が低下する。

【0040】NCO/OH当量比が3.5～8であると、NCO/OH当量比が3.5未満である場合に比べて、親水性は若干低下するが、水と反応するイソシアネート基の含量が高くなるため、スカム含有廃水に対する固結性が向上する。そのため、NCO/OH当量比が3.5未満のゲル化剤に比べて、少ない添加量で廃水をゲル化することができる。

【0041】また、NCO/OH当量比が3.5～8の

範囲であって、かつ、上記のように親水性アルキレンオキシド重合体の平均分子量が6000～9000の範囲であると、ベースポリオール（アルキレンオキシド重合体）の量とイソシアネート化合物の量とのバランスが良い。特に、さらにアルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であると、親水性基と非親水基との比率、すなわち親水性-疎水性のバランスが非常に適切となる。そのため、スカム含有廃水に対する固結性が非常に良好で、かつ、解砕性が良好であり、さらには、適度の部分ゲル化が見られるために高い離水性が得られる。

【0042】本発明のゲル化剤は、このようなウレタン化反応によって得られる水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーそのもの、または、これに適宜、不活性溶媒を希釈溶剤として添加したものである。

【0043】希釈溶剤は、好ましくは、高沸点であって粘度低減効果の大きいものである。このような高沸点希釈溶剤として、二塩基酸（グルタル酸、コハク酸、アジピン酸）ジメチルエステル（DBAM）、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオクチルアジペート（DOA）、エチレングリコールジアセテート（EGDA）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）等を挙げることができる。

【0044】しかし、高沸点希釈溶剤以外にも一般の不活性溶媒を使用することができる。

【0045】上記のような希釈溶剤の添加により、得られるポリウレタンプレポリマーの水に対する溶解、分散性を向上させることができる。

【0046】このようなゲル化剤の添加量は、スカムを含有した廃水100重量部に対して0.5～80重量部、好ましくは0.5～50重量部である。

【0047】ゲル化剤の添加量が多すぎると経済的でなく、ゲル化剤の添加量が少なすぎると、固結性、解砕性といったゲル化性能が不足して来る。

【0048】

【実施例】<ゲル化剤の製造>本発明のスカムの処理方法に用いるゲル化剤の製造例について以下に説明する。

【0049】（1）アルキレンオキシド重合体（ゲル化剤のベースポリオール）の合成

下記表1の製造例6を例にとり説明する。

【0050】グリセリンに水酸化カリウムを目標反応量に対して0.4重量%加え、減圧下に脱水と窒素置換

を行う。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとを重量比40/60で混合した混合アルキレンオキシドを、反応温度100～130℃、反応圧力1～5Kg/cm<sup>2</sup>にて9～12時間かけて導入して付加重合させ、反応圧力が低下後、平衡に達するまで熟成した後に反応を終了する。

【0051】この反応粗製物に、合成珪酸マグネシウムを3重量%、汎過助剤トアコバーライトNo. 31を0.5重量%加え、温度110～120℃で減圧中和処理を約1時間かけて行う。この後、汎過機で汎過することにより、高純度で透明なエチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体を得る。汎過後の精製物は、アルカリ金属含有量が10ppm以下であり、水分が0.05%以下の高純度の親水性ポリオールである。

【0052】（2）水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーの合成

下記表1の製造例1を例にとり説明する。

【0053】表1の製造例1の欄に記載の条件で上記と同様の方法により得られたベースポリオールを120℃1時間減圧脱水し一旦60℃まで冷却した。その600gを、容量1リットルの四つ口セパラブルフラスコに仕込み、この後、ピュアMDI（p-MDI）であるミリオネートMTF（日本ポリウレタン工業（株））を100g加え、80～100℃で2時間窒素雰囲気下に攪拌して反応を行った。このときのNCO-／OH-当量比は4である。得られた反応生成物は、遊離イソシアネート基の含量が4.1重量%の粘稠なウレタンプレポリマーである。

【0054】（3）高沸点希釈溶剤の添加

上記反応器中で、得られたウレタンプレポリマーを60℃まで冷却した後、二塩基酸ジメチルエステル（DBAM）を78g添加し、30分間の攪拌により充分に混合した。このような高沸点希釈溶剤の添加により、ウレタンプレポリマーの見かけ粘度を適度に減少させた。

【0055】このようにして得られたゲル化剤（製造例1）は、取扱が容易な範囲の粘性を有し、水溶性で、スカム廃スラリーに対する分散性に優れる。また、後述のようにゲル化性能にも優れる。

【0056】表1には、上記の要領で製造したゲル化剤の製造例について、その製造条件をまとめて示す。

【0057】

【表1】

## ゲル化剤の製造例

製造例 No	親水性アルキレンオキシド重合体の合成 (ベースポリオール)					水溶性または水分散性のウレタンプレポリマーの合成			高沸点希釈溶剤の添加	
	出発物質	官能基数	重合鎖	数平均分子量	混合モル比	NCO化合物	NCO/OH	NCO %	溶剤種	製品中の重量%
1	プロピレングリコール	2	PO 50%	ランダム	6000		p-MDI	4	DBAM	10
2	プロピレングリコール	2	PO 35%	〃	7500		c-MDI	8	γ-ブチロラクトン	5
3	プロピレングリコール	2	PO 45%	〃	8000		TDI-80	4	DBAM	10
4	グリセリン	3	PO 60%	ブロック	7500		TDI-80	3.8	EGDA	10
5	グリセリン	3	BO 33%	ランダム	6500		c-MDI	4.5	DBAM	10
6	グリセリン	3	PO 60%	〃	8500		p-MDI	4.5	DOA	10
7	ソルビトール	6	PO 35%	〃	8900		p-MDI	4	DBAM	10
8	グリセリン	3	PO 60%	ブロック	7500	0.9	p-MDI	7	ソルフィットAC	5
9	n-ブタノール ショ糖	2	PO 42%	ランダム	6500	0.1	c-MDI	5	DBAM	10
		8	PO 40%	ランダム	6000	0.2				
10	プロピレングリコール	2	PO 55%	ランダム	7000	0.8	c-MDI	6	DBAM	10
			PO 45%	ランダム	8000					

重合鎖：「PO 35%」はプロピレンオキシド35重量%とエチレンオキシド65重量%の共重合体を示し、「BO 33%」はブチレンオキシド33重量%とエチレンオキシド67重量%の共重合体を示す。他も同様である。

混合モル比：親水性アルキレンオキシド重合体を2種混合して親水性ウレタンプレポリマー合成に供する際のモル比。

NCO化合物：「p-MDI」はピュアMDI、「c-MDI」はクルードMDI（粗）MDIである。

NCO/OH：反応基の当量比。 NCO %：ウレタンプレポリマー中の遊離NCO基の重量%。

高沸点希釈溶剤：「DBAM」は二塩基酸ジメチルエステル、「EGDA」はエチレングリコールジアセテート、「DOA」はジオクチルアジベート、「ソルフィットAC」は3-メチル-3-メトキシブチルアセテートである。

製造例5においてのみ、エチレンオキシド-ブチレンオキシド（BO）共重合体をウレタンプレポリマー生成のためのベースポリオールとして用いたが、他の製造例では、全てエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体を用いた。また、製造例4のみ、ブロック共重合体を単独でベースポリオールとして用いているが、製造例1～3、5～7及び10ではランダム共重合体のみを用いている。製造例8では、ブロック共重合体を主体として、ランダム共重合体を混合しており、製造例9では、ランダム共重合体を主体として、ブロック共重合体等を混合している。

【0058】製造例8及び9におけるベースポリオールは、別個に重合を行った2種のアルキレンオキシド重合体を、「混合モル比」の欄に示すモル比にて混合したものである。

【0059】アルキレンオキシドを付加する出発物質の官能基数、すなわちアルキレンオキシド重合体の官能基数は、製造例7及び9を除き、全て2または3である。製造例7では官能基数6のソルビトールを用いており、製造例9では官能基数8のものを官能基数1のものと混合して用いている。

【0060】製造例8においては、製造例4で用いたと同一のエチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体0.9モルに対して、エチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体を0.1モル加えた。これら2種のアルキレンオキシド重合体には分子量に開

きがあるため、重量比で見るとエチレンオキシドの単独重合体の添加比率はかなり少ない。

【0061】製造例9においては、官能基数1のエチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体0.2モルと、官能基数8のエチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体0.8モルとを混合して用いている。

【0062】イソシアネート化合物を付加してウレタンプレポリマーを生成する反応においては、NCO-／OH-当量比を全て3.5～8の範囲内に設定している。

【0063】製造例10は製造例3の同一のベースポリオールを用いているが、製造例3では、イソシアネート基の数（NCO数と呼ぶことにする）が2であるTDI-80をNCO-／OH-当量比4で付加しているのに対して、製造例10では、平均NCO数2.7のクルードMDI（c-MDI、ポリメリックMDI）をNCO-／OH-当量比6で付加している。

【0064】全ての製造例において、粘度を下げるための高沸点希釈溶剤を添加している。表1の右端には、高沸点希釈溶剤を含むゲル化剤製品中における高沸点希釈溶剤の重量濃度を示す。

【0065】また、下記表2には、同様の工程により製造した比較製造例のゲル化剤について、その製造条件をまとめて示す。

【0066】

【表2】



ゲル化剤の比較製造例

比較製造 No	アルキレンオキシド重合体の合成 (ベースポリオール)					ウレタンプレポリ マーの合成			高沸点希釈溶剤 の添加	
	出発物質	官能 基数	重合鎖	数平均 分子量	混合 モル比	NCO化 合物	NCO/ OH	NCO %	溶剤種	製品中 の重量%
1	プロピレングリコール	2	PO 70%	ランダム	3000	c-MDI	5	8.1	DBAM	10
2	グリセリン	3	PO 80%	ランダム	10,000	p-MDI	10	9.3	プロピレ ンカーボネート	5
3	グリセリン 水	3 2	PO 80% EO 100%	ランダム ホモ	10,000 62	TDI-80	3.1	3.4	γ-ブチロラクトン	10
4	グリセリン	3	PO 60%	ブロック	7500	TDI-80	1.4	0.7	→ゲル化	

略語等注釈は表1に同じ。

比較製造例1及び3は、プロピレンオキシド単位を70重量%または80重量%含む弱親水性のエチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体を用いている。特に、比較製造例3においては、比較製造例2と同一の数平均分子量10,000のエチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体と、数平均分子量62のエチレングリコールとを0.7/0.3のモル比で混合したものを、ウレタンプレポリマーのベースポリオールとして用いた。

【0067】比較製造例4は、表1の製造例4と、ベースポリオールとして同一のアルキレンオキシド重合体を用いており、これに付加するイソシアネート化合物も等しいが、イソシアネート化合物の添加量のみ異なっている。この比較製造例4では、ウレタンプレポリマーを生成する反応中にゲル化してしまったが、NCO- / OH

ー当量比が1.4と低すぎたことが原因と考えられる。

【0068】<スカム含有廃水>試験に用いたスカム含有廃水について、下記表3にまとめて示す。

【0069】スカムの濃度の測定は、ビーカーに採取したスカム含有廃水について、105℃8時間の加熱乾燥を行って水分を除去することにより行った。

【0070】表3中、廃水例5における、スカムの濃縮は、常圧若しくは加圧浮上、又は遠心分離といった物理的な方法により行った。

【0071】スカム含有廃水について濃度50%以上に濃縮した場合には、流動性が極めて低いので、ゲル化剤との混合が困難になる。また、濃縮のための工程操作自身も非常に困難となる。

【0072】

【表3】

スカム含有廃水

廃水例	廃水の採取	スカムの濃度 (重量%)
1	都市下水処理場の導水管の表層から	1
2	都市下水処理場の第1沈殿池の表層から	10
3	水産加工処理場の導水管の表層から	7
4	食肉加工処理場の導水管の表層から	12
5	廃水例2を濃縮	40

<スカム含有廃水のゲル化とその評価>

(1) ゲル化処理

上記廃水例のスカム含有廃水100gを200mlビーカーに採取し、前記製造例のゲル化剤を2.5〜50gの範囲の所定量添加して、ハンドミキサーで30秒間激しく攪拌した後、しばらく静置した。この攪拌及び静置の際の温度は、20〜25℃である。

【0073】ゲル化についての評価は、以下のように行った。

【0074】(2) 固結性の評価

上記混合の終了の後であってその後10分以内までに、ゲル化が完了して粘着性のない固形物が得られたものを○とし、そうでなかったものを×とした。

【0075】ゲル化に要する時間が長すぎる場合、例えばゲル化に10時間〜1日を要する場合には処理が非能

率となる。

【0076】(3) 解砕性の評価

得られたゲル化物についてミートチョッパーによる解砕を試み、解砕できるものを○、柔らかく解砕できないものを×とした。

【0077】解砕処理によって容易に適度の大きさの塊とすることができると、収集、運搬、焼却などの取扱を容易にすることができ、下記の離水及び乾燥をも容易にする。

【0078】(4) 離水性の評価

解砕が可能であった場合には解砕物について、また、解砕が不可能であった場合には得られた固化物そのものについて、しばらく放置しておき、ゲルから分離してしみ出してくる水分の量を測定した。放置前のゲル重量に対するこの分離滲出水量を離水と呼ぶことにするが、こ

の離水が10重量%以上であるものを○、2重量%以上10重量%未満のものを△、2重量%未満のものを×とした。

【0079】ゲル化物を通常の焼却装置により容易に焼却するためには、含水率を80%以下にする必要があるが、廃水中のスカムの濃度が10重量%以上であると、10重量%以上の離水により乾燥を行うことなく燃焼が可能である。通常、スカムの濃度は10～20重量%である。

【0080】離水は、一般に、スカム含有廃水の濃度が低いほど、すなわち水の割合が大きいほど増大する傾向にある。また、通常は焼却効率を向上させるために乾燥

を行うが、この場合にも離水性を有するものが乾燥性にも優れる傾向にある。

【0081】(5) 評価結果

下記の表4に、ゲル化の条件と評価結果についてまとめて示す。

【0082】表の右端に総合評価を示すが、固結性、解砕性ともに「○」評価であって、かつ、離水後もしくは固結後にそのまま焼却可能なもの(固形分15%以上)を、総合評価の「○」とし、一つでも欠けるものを「×」とした。

【0083】

【表4】

廃水ゲル化の実施例及び比較例

廃水ゲル化の 実施例及び比較例	スカム含有 廃水		ゲル化剤の添加		評 価			
	廃水例 (表3)	濃度 (%)	ゲル化剤 (表1及び2)	添加量 (phr)	固結性	解砕性	離水性	総合 評価
実施例1	廃水例2	10	製造例1	50	○	○	×	○
実施例2	廃水例2	10	製造例2	25	○	○	○	○
実施例3	廃水例2	10	製造例3	10	○	○	○	○
実施例4	廃水例2	10	製造例9	20	○	○	○	○
実施例5	廃水例2	10	製造例10	10	○	○	○	○
実施例6	廃水例2	10	製造例6	20	○	○	○	○
実施例7	廃水例2	10	製造例7	10	○	○	○	○
実施例8	廃水例2	10	製造例8	5	○	○	○	○
実施例9	廃水例1	1	製造例4	15	○	○	○	○
実施例10	廃水例3	7	製造例5	6	○	○	○	○
実施例11	廃水例4	12	製造例6	7	○	○	○	○
実施例12	廃水例5	40	製造例4	2.5	○	○	×	○
比較例1	廃水例2	10	比較製造例2	10	×	×		×
比較例2	廃水例2	10	比較製造例1	25	×	×		×
比較例3	廃水例2	10	比較製造例3	6	×	×		×

添加量(phr): スカム含有廃水100gに対するゲル化剤の添加g数。

ゲル化状態の評価: ゲル化剤を添加して30秒攪拌した後に評価。

固結性: 混合後10分以内に固化するものを○、固化しないものを×

解砕性: ミートチョッパーで解砕できるものを○、軟らかくて解砕できないものを×とした。

離水性: 固化物もしくはその解砕物からの離水量が10重量%以上のものを○とし、2重量%以上10重量%未満のものを△、2重量%未満のものを×とした。

総合評価: 固結性、解砕性ともに「○」であって、かつ、離水後もしくは固結後にそのまま焼却可能なもの(固形分15%以上)を総合評価の「○」とし、一つでも欠けるものを「×」とした。

上記表に示すように、全ての実施例において、固結性及び解砕性がともに良好であった。離水性についても、実施例2～11における離水が10～20重量%であり「○」と評価された。これらのゲル化剤は、ベースポリオール中に含有するオキシエチレン鎖が40以上70重量%未満と若干親水性が低下しているため、スカム含有廃水と混合すると部分ゲルを形成しやすく、そのため、離水効果が大となったものと考えられる。実施例1及び12については2重量%未満の離水であって「×」と評価された。しかし、これらについても、上記の総合評価では「○」とされた。

【0084】実施例1で離水が少なかったのは、ゲル化剤の添加量が50phrと高く、親水性鎖の部分が多く

含む緻密なウレタンゲル中に水が捕捉されたためと考えられる。

【0085】また、実施例12で離水が少なかったのは、廃水中のスカムの濃度が40%と高かったためと考えられる。

【0086】表4の比較例1～3に示すように、比較製造例1～3のゲル化剤を用いた場合にはいずれも、所望の性能が得られなかった。比較製造例1～3のゲル化剤は、表2に示したとおり、いずれもポリエーテル鎖における非親水性アルキレンオキシド単位の含有率が70重量%以上であって、廃水に対する分散性や反応性が低く、抱水ゲル形成能が劣っているためと考えられる。

【0087】上記に説明した実施例のスカム含有廃水の

処理方法によると、ゲル化剤の添加量が2.5phrという比較的少ない量であっても十分に短い時間内にゲル化が完了した。また、得られたゲル化物は、解砕処理によって容易に適度の大きさの塊とすることで、収集、運搬、焼却などの取扱を容易にすることができた。

【0088】さらに、得られたゲル化物は、離水性を有するために含水ゲルの含水量が自然に低減するため、運搬、乾燥及び焼却が容易となる。特に、離水性及び乾燥性は上記の解砕処理によって向上する。このように乾燥が容易になるので高い焼却効率を得ることができる。

【0089】特に、 $\text{NCO}/\text{OH}$ 当量比が3.5～8の範囲であって、親水性アルキレンオキシド重合体の平均分子量が6000～9000の範囲であり、かつ、アルキレンオキシド重合鎖におけるエチレンオキシド単位の含有率が40重量%以上70重量%未満であるため、親

水性基と非親水性基との比率、すなわち親水性－疎水性のバランスが非常に適切となる。そのため、スカム含有廃水に対する固結性が非常に良好で、かつ、解砕性が良好であり、さらには、適度の部分ゲル化が見られるために高い離水性が得られる。

【0090】

【発明の効果】そのままでは極めて取り扱い難いものである、スカムを含有する廃水を、取扱の容易な固形物に簡易に変換することができる。しかも、得られる固形物は、容易に解砕することができるとともに容易に含水量を低下させることができ、また、通常の焼却装置にて容易に燃焼廃棄することができる。

【0091】したがって、環境問題に対応できるだけでなく、スカムを処理するための労力及びコストを大幅に低減することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 曾我部 博  
神奈川県横浜市戸塚区俣野町1403 ドリー  
ムハイツ17-704

Fターム(参考) 4D051 AA04 EA04 EA05 EA14 EB04  
EC03 EC16 EC19  
4D059 BB01 BD00 BK14 CC03 EB01  
4J034 BA03 DA01 DB04 DB05 DG02  
DG03 DG14 HA01 HA02 HA07  
HB07 HC03 HC12 HC13 HC17  
HC22 HC34 HC35 HC46 HC52  
HC64 HC67 HC71 HC73 JA42  
QA03 QA05 RA17